

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: H01M 8/10, C25B 9/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/13073 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Mai 1996 (02.05.96)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03907</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Oktober 1995 (04.10.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 37 492.5 20. Oktober 1994 (20.10.94) DE P 44 47 126.2 29. December 1994 (29.12.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungstaaten außer US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): MERTESDORF, Peter (DE/DE); Bahnstrasse 66, D-55128 Mainz (DE); SCHINELLER, Arnold (DE/DE); Aubachstrasse 9a, D-55126 Mainz (DE); WAGENER, Reinhard (DE/DE); Kapellenstrasse 30, D-65439 Flörsheim (DE); WITTELER, Helmut (DE/DE); Johanneallee 12, D-65929 Frankfurt (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	
<p>(54) Titel: METALLIZED CATION EXCHANGER MEMBRANE</p> <p>(54) Bezeichnung: METALLISIERTE KATIONENAUSTAUSCHER-MEMBRAN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention concerns a membrane-electrode composite comprising a membrane containing a polymer cation exchanger with carboxylic, phosphonic or sulphonic acid groups, the polymer cation exchanger being soluble in a solvent; metals in finely divided form, which catalyse the production of water from H₂ and O₂, are deposited on at least one side of the membrane. The metal-coated part of the membrane is porous but has no closed pores, and the metal can also be present in the pores.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft einen Membran-Elektroden-Verbund umfassend eine Membran, die einen polymeren Kationenaustauscher mit Carbonsäure-, Phosphonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthält, der in einem Lösungsmittel löslich ist, und auf der mindestens auf einer Seite in fein verteilter Form Metalle aufgebracht sind, die die Bildung von Wasser aus H₂ und O₂ katalysieren. Der mit Metall bedeckte Teil der Membran ist porös, enthält jedoch keine geschlossenen Poren, und das Metall kann auch in den Poren vorliegen.</p>			

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-507574

(43)公表日 平成10年(1998)7月21日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

C 2 5 B 11/20

C 2 5 B 11/20

13/04

3 0 1

13/04

3 0 1

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21)出願番号 特願平8-513613
(86) (22)出願日 平成7年(1995)10月4日
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)4月21日
(86)国際出願番号 PCT/EP95/03907
(87)国際公開番号 WO96/13073
(87)国際公開日 平成8年(1996)5月2日
(31)優先権主張番号 P 4 4 3 7 4 9 2. 5
(32)優先日 1994年10月20日
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)
(31)優先権主張番号 P 4 4 4 7 1 2 6. 2
(32)優先日 1994年12月29日
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国, フランクフルト・ア
ム・マイン (番地なし)
(72)発明者 メルテスドルフ, ペトラ
ドイツ連邦共和国デー-55128 マインツ,
バーンシュトーラーゼ 66
(72)発明者 シュネラー, アルノルト
ドイツ連邦共和国デー-55126 マインツ,
アオバッハシュトーラーゼ 9ア-
(72)発明者 ヴァグナー, ラインハルト
ドイツ連邦共和国デー-65439 フレルス
ハイム, カペレンシュトーラーゼ 30
(74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属化されたカチオン交換膜

(57)【要約】

本発明は、カルボン酸基、ホスホン酸基又はスルホン酸基を含み且つ溶媒に可溶性であるポリマーカチオン交換体を含む膜から成る膜/電極複合材料に関するものであり、その膜の少なくとも片側上にはH₂とO₂からの水の形成を触媒する微細金属が施用されている。金属で被覆された前記膜の部分は、多孔質であるが、密閉気孔を含んでおらず、該金属は、細孔中に存在することもできる。

【特許請求の範囲】

1. カルボン酸基、ホスホン酸基又はスルホン酸基を含むポリマー カチオン交換体を含む膜を含む膜／電極複合材料であつて、当該カチオン交換体は溶媒に可溶性であり、該膜の少なくとも片側上には、H₂とO₂からの水の形成を触媒する微細金属が施用されていて、金属で被覆された該膜の一部は多孔質であるが、密閉気孔は含んでおらず、金属は気孔中に存在することもできる、前記膜／電極複合材料。
2. 前記微細金属が、前記膜の少なくとも片側において、白金族の金属を含む請求項1記載の膜／電極複合材料。
3. 前記微細金属が、白金である請求項2記載の膜／電極複合材料。
4. カチオン交換材料のポリマーが、非プロトン性極性溶媒に可溶性であり、且つスルホン酸基によって少なくとも部分的に置換されている式 [Ar¹X] 及び [Ar²Y] (式中、Ar¹及びAr²は同じか又は異なる二価アリーレン基であり、Xは酸素又は硫黄であり、そしてYはカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基である) の単位を含む請求項1記載の膜／電極複合材料。
5. 前記ポリマーが、式Ar³—C(CH₃)₂—、Ar³—C(CF₃)₂—、Ar³—C—(フェニル)₂—で表される二価の基か又はAr³—シクロヘキシレン基又はAr³—フルオレン基 (式中、Ar³は芳香族単位である) も含む請求項4記載の膜／電極複合材料。
6. カチオン交換材料のポリマーが、二価のN、N'—ビロメリット酸ジイミド基、フタルイミド基及び／又はベンズイミダゾール基を含む請求項4記載の膜／電極複合材料。
7. ポリマーの構成中のAr¹基及びAr²基が、フェニレン基であり、特に1,4—フェニレン基である請求項4記載の膜／電極複合材料。
8. 前記膜のイオン交換容量が、0.2—3ミリモルH⁺/gである請求項1—7のいずれか一つに記載の膜／電極複合材料。
9. カチオン交換材料のスルホン酸基が、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩又はアンモニウム塩として、少なくとも部分的に存在している請求項1—

8 のいずれか一つに記載の膜／電極複合材料。

1 0 . 前記ポリマーが、スルホン化芳香族ポリエーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリーレンスルフィド又はポリベンズイミダゾールである請求項 1 - 9 のいずれか一つに記載の膜／電極複合材料。

1 1 . 微細導電性炭素粒子を、微細金属に加えて、前記膜の表面に対して施用する請求項 1 記載の膜／電極複合材料。

1 2 . 前記微細導電性炭素粒子も、燃料電池及び電解槽において進行する電気化学反応を触媒する触媒活性金属と共に添加する請求項 1 1 記載の膜／電極複合材料。

1 3 . 前記膜材料が、アニオン基を有していないポリマーとの混合物中に少なくとも部分的に存在する請求項 1 記載の膜／電極複合材料。

1 4 . アニオン基を有していない該ポリマーが、非プロトン性極性溶媒に同様に可溶性である請求項 1 3 記載の膜／電極複合材料。

1 5 . 表面に施用される白金属の量が、該薄膜 1 cm^2 当たり 0.001 - 2 mg である請求項 2 記載の膜／電極複合材料。

1 6 . カルボン酸基、ホスホン酸基又はスルホン酸基を含む有機ポリマー カチオン交換材料を含む膜の少なくとも片側が白金で被覆されている請求項 1 記載の膜／電極複合材料を製造する方法であつて、

転相法によつて多孔質表面を該膜に提供する工程、その場合、該カチオン交換材料の該ポリマーが非プロトン性極性溶媒に可溶性であり、且つ式 $[\text{Ar}^1 \text{X}]$ 及び $[\text{Ar}^2 \text{Y}]$ (式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、スルホン酸基によつて少なくとも部分的に置換されている同じか又は異なる二価のアリーレン基であり、X は酸素又は硫黄であり、そして Y はカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基である) の単位を含む、

H_2PtCl_6 のための還元剤溶液で薄膜を処理する工程、
すすぐことによつて還元剤を付着させている表面を洗浄する工程、及び
その表面上に白金が付着するように、 H_2PtCl_6 溶液中に該薄膜を入れる工程
を含む前記膜／電極複合材料を製造する方法。

1 7 . 非プロトン性極性溶媒に可溶性であり、且つ式 $[\text{Ar}^1 \text{X}]$ 及び $[\text{Ar}^2 \text{Y}]$

]

（式中、Xは酸素又は硫黄であり、Yはカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基であり、Ar'及びAr'は、スルホン酸基によって少なくとも部分的に置換されている同じか又は異なる二価のアリーレン基である）の単位を含む有機ポリマーイオン交換材料から膜を製造する工程、

転相法によって多孔質表面を有する該膜を提供する工程、

得られた多孔質表面を有する該膜を、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、又はアンモニウム塩の水溶液で処理し、膜材料を少なくとも部分的にカリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、又はアンモニウム塩へと転化させる工程、

該膜の少なくとも片側上を、H₂PtCl₆溶液で処理して、その表面上に、やや可溶性のヘキサクロロプラチネートを付着させる工程、

該膜を洗浄し、該膜の表面上に、しっかりと付着する白金の凝集体が形成されるように、クロロプラチネートイオンのための還元剤を該膜に作用させる工程を含む請求項9記載の膜／電極複合材料を製造する方法。

18. 非プロトン性極性溶媒に可溶性であり、且つ式 [Ar'X] 及び [Ar'Y] （式中、Xは酸素又は硫黄であり、Yはカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基であり、Ar'及びAr'は、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩又はアンモニウム塩として少なくとも部分的に存在するスルホン酸基によって少なくとも部分的に置換されている同じか又は異なる二価のアリーレン基である）の単位を含む有機ポリマーイオン交換材料から膜を製造する工程、

該薄膜の少なくとも片側上を、H₂PtCl₆溶液で処理して、その表面上に、やや可溶性のヘキサクロロプラチネートを付着させる工程、

該膜を洗浄し、該膜の表面上に、しっかりと付着する白金の凝集体が形成されるように、クロロプラチネートイオンのための還元剤を該膜に作用させる工程を含む請求項3記載の膜／電極複合材料を製造する方法。

19. 非プロトン性極性溶媒に可溶性であり、且つ式 [Ar'X] 及び [Ar'Y] （式中、Ar'及びAr'は、スルホン酸基によって少なくとも部分的に置換されている同じか又は異なる二価のアリーレン基であり、Xは酸素又は硫黄であり、

そして Y はカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基である) の単位を含む有機ポリマーの膜を、H₂PtCl₆ 溶液で処理する工程、

すすぐことによって該表面に付着している H₂PtCl₆ の膜表面を洗浄する工程、及び

金属白金が該膜の少なくとも片側上に付着するように、クロロプラチネートイオンのための還元剤を該膜上に作用させる工程を含む請求項 3 記載の膜／電極複合材料を製造する方法。

20. 非プロトン性極性溶媒に可溶性であり、且つ式 [Ar¹X] 及び [Ar²Y] (式中、Ar¹ 及び Ar² は、カルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基又はスルホネート基によって少なくとも部分的に置換されている同じか又は異なる二価のアリーレン基であり、X は酸素又は硫黄であり、そして Y はカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基である) の単位を含む有機ポリマーの膜上に溶媒を作用させる工程、

次に該膜を、該溶媒と混和性であるが、膜材料のための溶媒ではない液体で処理して、多孔質表面を製造する工程、及び

金属、特に白金を該膜の表面上に付着させる工程を含む請求項 1 記載の膜／電極複合材料を製造する方法。

21. 用いられる膜材料が、スルホン化ポリマーと、アニオン基を有していないポリマーとの混合物である請求項 16 ～ 20 のいずれか一つに記載の方法。

22. 式 [Ar¹X] 及び [Ar²Y] (式中、Ar¹ 及び Ar² は、少なくともいくつかのスルホン酸基を有する同じか又は異なる二価のアリーレン基であり、X は酸素又は硫黄であり、Y はカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基である) の単位を含む第二スルホン化ポリマーの溶媒中溶液を、非金属化膜上に作用させ、次に該膜表面を、ポリマーのための溶媒と混和性であり且つ該第二スルホン化ポリマーが不溶性である液体で処理し、その結果、多孔質表面が形成され、更に次に該膜が金属化される請求項 16, 19 又は 20 のいずれか一つに記載の方法。

23. 前記膜の該カチオン交換材料と該第二スルホン化ポリマーが、同じであ

る請求項 2 2 記載の方法。

2 4 . 前記溶媒中の第二スルホン化ポリマー溶液も、非スルホン化ポリマーを含む請求項 2 2 記載の方法。

2 5 . 用いられる前記第二スルホン化ポリマーのための非溶媒が水であり、所望ならば、極性非プロトン性溶媒との混合物であるか、又は脂肪族アルコールである請求項 1 6 , 1 7 , 2 0 又は 2 2 のいずれか一つに記載の方法。

2 6 . 溶媒によって薄膜の表面を部分的に溶解させた後、微細導電性炭素を膜に対して施用し、次に該膜を、該膜のための溶媒と混和性であるが、該膜の材料のための溶媒ではない第二溶媒ですすぐか又はスプレーして、炭素が組み込まれている多孔質表面を製造する請求項 1 6 , 1 7 , 2 0 又は 2 2 記載の方法。

2 7 . 前記膜を部分的に溶解させる溶媒が、懸濁形態で微細な導電性炭素を含む請求項 1 6 , 1 7 , 2 0 又は 2 2 記載の方法。

2 8 . 前記導電性炭素を、燃料電池及び電解槽において進行する電気化学反応を触媒する金属と共に添加する請求項 2 6 又は 2 7 記載の方法。

2 9 . 電気化学電池における、特に、燃料電池及び電解槽における、膜／電極単位としての請求項 1 記載の膜／電極複合材料の使用。

【発明の詳細な説明】

金属化されたカチオン交換膜

本発明は、その表面上に微細な触媒活性金属が施用されているカチオン交換膜、有機ポリマーカチオン交換材料からそれらを製造する方法、及びそれらの使用に関するものである。

その表面上に薄い金属被覆を有するプロトン交換膜は、燃料電池で用いることができる。前記膜において、金属、例えば白金は、燃料電池で進行する反応のための触媒として役立つ (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A12, p. 79)。その表面上に薄い金属被覆を有するプロトン交換膜は、電解電池 (electrolysis cells) において、例えば水の電気分解のために用いることもできる。純粋な金属のみならず、金属の混合物又は合金、及び炭素又は他の導電性材料を有する触媒活性金属の複合材料を用いることもできる。

英國特許第1 1 3 7 1 2 7号では、貫通孔を有する非金属支持体、例えばプラスチックが還元剤と共に添加され、次に容易に還元可能な金属、例えば塩化パラジウム、シアン化金又はクロロ白金酸の溶液で処理して、前記支持体表面を金属化する、燃料電池用の電極を製造する方法が開示されている。生成した金属層は、次に耐圧を高める処理にふされる。しかしながら、上記した多孔質支持体は、液体電解質と共に燃料電池において用いられ得るだけである。固体電解質燃料電池における使用は不可能である。

日本で公開された明細書第58-176 222号では、スルホン酸基を含む過ヨウ素化脂肪族ポリマーの薄膜が、還元剤、例えば水素化硼素ナトリウムで含浸され、次に負の金属錯体イオン、例えば H_2PtCl_6 を生成する金属塩の溶液で処理される、カチオン交換膜を金属化する方法が開示されている。前記明細書では、金属塩は、金属へと還元され、膜表面が金属化される。前記膜の可能な用途としては、電気分解法、例えば塩素アルカリ電気分解がある。

本出願人は、還元法中に還元される金属塩の溶液中に膜から常に還元剤が拡散して来ることが、上記方法では防止できないことを発見した。溶液中でさえも、

金属は、膜上には付着しないが、そのとき金属が形成される。この金属損失は、

前記方法の経済的実行可能性を低下させる。

他の方法では、還元剤は、第一室からイオン交換薄膜内を通って拡散し、その膜の反対側が、第二室中のヘキサクロロ白金酸溶液と接触しており、その結果、白金が前記薄膜表面上に付着する (R. Liu, W. H. Her, P. S. Fedkiw, J. Electrochem Soc. 139, 15-23 (1992))。この方法は、かなり複雑であるのみならず、膜内を通って拡散する還元剤の作用の結果として、本来は膜表面近傍でしか必要とされない金属が、膜のより深部に位置している層でも生成してしまうという更なる短所がある。還元によって生成される金属のこの部分は、燃料電池中にある燃料ガスと接触しないので、何ら触媒活性を示さない。したがって、この方法も、燃料電池の機能に関して好ましい影響を有する場所のみに供給しない。膜表面上に白金を配置することの重要性は、E. A. Ticianelli, C. R. Derouin and S. Srinivasan (J. Electroanal. Chem. 251, 275-295 (1988)) によって既に示されている。

上記出版物では、カチオン交換膜の材料は、イオン性基、通常はスルホン酸基に対して外側に (laterally) 結合されている過フッ素化炭素主鎖を有するポリマーを含む。これらのポリマーの安定性 (例えば塩素及びアルカリに対する) は高いが、燃料電池で用いるのに完全に必要であるというわけではない。短所としては、それらの値段の高さ及び市販の膜を加工することの難しさも挙げられる。

欧州特許出願公開第 0 574 791 号では、スルホン化ポリエーテルケトン溶液を、ジメチルホルムアミド中で加工して薄膜をつくり、前記薄膜の表面の中に白金粒子をプレスする方法が開示されている。水素／酸素燃料電池において得られる金属化膜の電池電位は 700 mV であり、電流密度は 175 mA/cm² であった。

独国特許出願公開第 4 241 150 号では、可溶性カチオン交換ポリマーを膜材料として用いている電極／膜複合材料が開示されている。前記複合材料の電極材料は多孔質である。電極材料は、発泡剤によって多孔質とされる。この方法では、触媒材料の一部分が、カチオン交換ポリマーで不可逆的に被覆されたままになるので、完全な触媒活性を示すことができないことは避けがたい。更に、発泡剤を用いると、電極の比表面積に寄与しない密閉気孔も形成される。

酸化物電解質を含む高温燃料電池のための電極構造の最適化によって示された

ように、できるだけ数多くの三相境界は、燃料電池の効率を増加させるのに重要である。その理由は、望ましい電気化学反応は三相境界の近傍において主として進行するからである。三相境界とは、電解質、触媒及び燃料ガスが接する、電解質／電極複合材料におけるポイントである (F. P. F. van Berkel, F. H. van Heuveln, J. P. P. Huijsmans, Solid State Ionics 72, 240-247 (1994))。燃料電池にとって三相境界が増加することは、同時に、触媒／燃料ガス及び触媒／電解質の比界面面積が増加することを意味している。

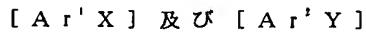
したがって、本発明の目的は、出来る限り大きな触媒／燃料ガス及び触媒／電解質の比界面面積を有する膜／電極単位を製造することにある。更に、本発明の目的は、前記の膜／電極単位を製造する簡便な方法を提供することにある。

本発明は、請求項 1 記載の膜／電極複合材料によってこれらの目的を達成する。更に詳細な態様は請求項 2 ～ 15 において提示されている。

本発明の目的にとって、触媒活性金属とは、水素と酸素からの水の生成を触媒するか、又はメタノールと他の炭素化合物の酸化を触媒する金属である。特に、それらは、白金、及び白金族の金属 (ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム)、及び鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀及び金である。本発明の目的のための触媒活性金属としては、これらの金属、特に白金／ルテニウム及び白金／ルテニウム／錫の混合物又は合金も挙げられる。

カルボン酸基、ホスホン酸基又はスルホン酸基を含むポリマー溶媒可溶性カチオン交換体 (以下、カチオン交換ポリマーと呼ぶ) を含む膜を含み、且つその膜の少なくとも片側上に触媒活性金属が微細形態で施用されている膜／電極複合材料を発見した。この膜は、金属で被覆されている開放気孔被覆層を有する。

本発明の好ましい態様にしたがって、カチオン交換ポリマーは、非プロトン性極性溶媒中において可溶性であり、スルホン酸基によって少なくとも部分的に置換されている下式：

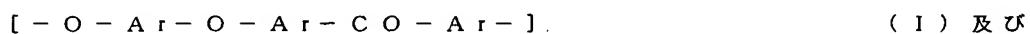


(式中、 $A r'$ 及び $A r'$ は同じか又は異なる二価アリーレン基であり、 X は酸素又

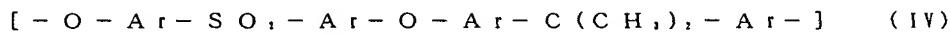
は硫黄であり、及びYはカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基である)で表される単位を含む。ポリマーは、複数の異なる式 $[Ar'X]$ で表される単位

及び複数の異なる式 $[Ar'Y]$ で表される単位も有する。

アリーレン基 Ar' 及び Ar^2 は二価の芳香族単位であり、例えばフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基又はアンスリレン (anthrylene) 基である。 Ar' 及び Ar^2 は、好ましくはフェニレン基であり、特に 1, 4-フェニレン基である。好ましいポリマーは、芳香族ポリエーテルケトン、例えば下式



であり、エーテルスルホン、例えば下式

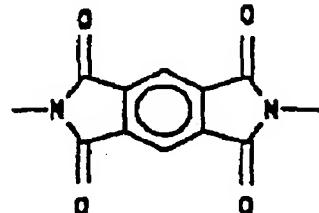


(式中、 Ar はフェニレンである) である。

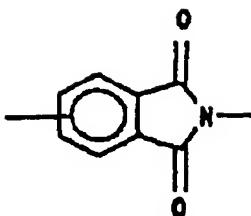
式 $[Ar'X]$ 及び $[Ar^2Y]$ の単位に加えて、該ポリマーは、式 $Ar^3-C(CH_3)_2-$ 、 $Ar^3-C(CF_3)_2-$ 、 Ar^3-C- (フェニル) $_2-$ で表される二価の基か又は Ar^3- シクロヘキシレン基又は Ar^3- フルオレン基 (式中、 Ar^3 は二価の芳香族単位である) を含むこともできる。

本発明にしたがって用いられる基 $[Ar'X]$ 及び $[Ar^2Y]$ を含むスルホン化ポリマーの代わりに、スルホン化ポリアリールチオエーテル、特にポリフェニレンスルフィド、又はスルホン化ポリベンズイミダゾールを用いることもできる。

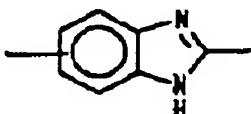
更に、カチオン交換材料のポリマーは、下式



で表される二価の N, N' - ピロメリット酸 (pyromellitic acid) 基、下式



で表されるフタルイミド基、及び／又は下式



で表されるベンズイミダゾール基を含むこともできる。

ポリマー、すなわちスルホン化ポリマーの調製、及びこれらのポリマーからの膜の製造は文献から分かる（欧州特許出願公開第0 008 895号；欧州特許出願公開第0 575 807号；德国特許出願公開第4 242 692号；R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, R. Muhlhaupt, J. Membrane Sci. 83, 211-220 (1993)；B. C. Johnsonらによる、J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 22, 721-737；A. Noshay, L. M. Robeson, J. Appl. Polym. Sci. 20, 1885-1903 (1976), Comprehensive Polymer Science 5, 6 (1989), M. B. Gieselmann, J. R. Reynolds, Macromolecules 26, 5633-5642 (1993)；Houben-Weyl 9 (1955)）。

これらのスルホン化ポリマーとお互いとの混合物、又はスルホン化ポリマーと、好ましくは同様に非プロトン性極性溶媒中において可溶性である他のポリマーとの混合物を用いることもできる。

更に、本発明にしたがうカチオン交換膜を製造するのに適する、カルボン酸基、ホスホン酸基又はスルホン酸基を含むポリマー・カチオン交換材料は、特に引例として本明細書に取りいれられている德国特許第4 241 150号において説明されている。

本発明にしたがう白金で処理されたカチオン交換膜を製造するために、非プロトン性極性溶媒中において可溶性である上記の有機カチオン交換ポリマーのうちの一つの膜の両側を、H₂PtCl₆のための還元剤溶液で処理し、次にその表面を、すすぐことによって付着している還元剤を除去してから、その膜をH₂PtCl₆の溶液中に入れ、膜表面上に白金を付着させる。

好ましくは、膜表面に対して施用される白金金属の量は、膜 1 cm^2 当たり 0.001 - 2 mg であるべきである。多孔質表面を提供される膜は、溶媒中カチオン交換材料溶液を水平支持体 (level substrate) 上に注ぎ、次に乾燥させるこ

とによって得ることができる。

金属化される膜のイオン交換容量は、好ましくは 1 g 当たり H⁺ 0.2 - 3 ミリモルである。

触媒活性金属で被覆される前に、用いられる膜には、転相法で多孔質表面が提供される。転相法の例は、欧洲特許出願公開第 0 501 425 号、第 0 604 882 号及び第 0 604 883 号で開示されている。転相法は、表面を貫通している多孔質ではなく、表面上のみが多孔質である膜をつくる本発明にしたがう特別の態様で行われる。この目的のために、まず最初に、膜を溶媒を用いて表面を部分的に溶かすことができ、次に当該溶媒と混和性であるが、膜材料のための溶媒ではない液体で処理することができる。溶媒及び非溶媒の選択に関しては、欧洲特許出願公開第 0 604 882 号が特に引例として本明細書に取りいれられている。膜材料のための溶媒は、好ましくは非プロトン性極性溶媒、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド又は N-メチルピロリドンである。非溶媒は、好ましくは、水又は脂肪族アルコール、又は前記非溶媒と非プロトン性極性溶媒との混合物である。

転相法は、発泡剤を用いずに行われる所以、密閉気孔は形成されない。

多孔質表面層は、1 - 100 μm 、特に 30 - 50 μm の厚さを有し、主に直径 0.1 μm - 10 μm を有する気孔を有する。膜の全厚は、好ましくは 70 - 700 μm である。

白金の被覆を生じさせるために、還元剤及びヘキサクロロブチネート溶液の作用順序を逆転させることもできる、すなわち、まず最初に、多孔質表面を有する薄膜を H₂PtCl₆ 溶液で処理し、次に薄膜の表面を、表面に付着しているヘキサクロロ白金酸をすすぐことによって除去し、両側の表面上に金属白金が付着するように、H₂PtCl₆ のための還元剤を薄膜上に作用させることができる。

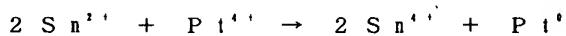
カチオン交換体の材料が H 形態で存在せずに、むしろスルホン酸基が、カリウ

ム塩、ルビジウム塩、セシウム塩又はアンモニウム塩として存在している薄膜を金属化することもできる。この材料の薄膜は、多孔質表面と共に得ることができる。しかしながら、幸いにも、滑らかな膜も、ここでは用いることができる。金属化の後、それらからは、有用な膜／電極複合材料が同様に得られる。金属化に

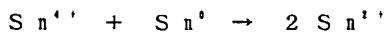
とては、ヘキサクロロ白金酸の対応塩の小さな溶解度を有利に利用する。

H_2PtCl_6 溶液（溶媒は、例えば水、アルコール、エーテルであり、濃度は 0.05% - 5%、特に 0.5% - 1% である）による処理によって、まず最初に、還元剤の作用後に、しっかりと付着する白金に転化されるしっかりと付着する H_2PtCl_6 の低可溶性塩の膜の表面上に付着が生じる。

H_2PtCl_6 のために用いられる還元剤及びその塩は、特に、蟻酸ナトリウム、水素化硼素ナトリウム、塩化錫（II）及び塩酸ヒドラジンである。また、蟻酸、ホルムアルデヒド、水素化硼素リチウム、水素化リチウムアルミニウム、ヒドラジン、ホスフィン酸（ H_3PO_2 ）及びそのアルカリ金属塩、及びホスホン酸（ H_3PO_3 ）及びそのアルカリ金属塩を用いることもできる。 H_2PtCl_6 で処理した後の膜を還元剤溶液中に浸漬する代わりに、 H_2PtCl_6 及びその塩を、温度 120°C - 200°C で水素流の中で金属へと還元することもできる。還元剤は、好ましくは、例えば水、低級アルコール又はエーテルのような溶媒中 1% - 30% の濃度で存在し；特に、蟻酸ナトリウム（水中 10% 濃度）、水素化硼素ナトリウム（メタノール中 5% 濃度）、塩化錫（II）（エタノール中 5% 濃度）及び塩酸ヒドラジン（水中 10% 濃度）が用いられる。還元剤の混合物を用いることもできる。例えば、下式



にしたがって消費される錫（II）は、下式



にしたがって、 $SnCl_2$ を与えるために、金属錫を添加することによって再生させることができる。

金属化／白金化を行った後、金属スルホネートを、それ自体が公知の方法で遊離スルホン酸基へと転化し戻すことができる。ある種の場合では、この転化は、

技術適用中に行うこともできる。

スルホネート基が塩の形態で存在する有機カチオン交換材料ポリマーから膜を得る多数の方法がある。最も簡単な方法は、遊離スルホン酸基を有する有機カチオン交換ポリマーの膜を処理することであり、所望ならば、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩又はアンモニウム塩の水溶液、例えば塩素、臭素、オルトホ

スフェート及びアセートの溶液、又は対応する水酸化物によって多孔質表面が提供され、したがって、カチオン交換材料は、カリウム、ルビジウム、セシウム又はアンモニアの形態へと転化する。

別法では、スルホン酸基を含むカチオン交換ポリマーを、非プロトン性極性溶媒中に溶かし、得られたその溶液を、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、又はアンモニウム塩の水溶液に対して滴下して加え、形成されたカチオン交換材料の沈殿を塩形態で単離し、非プロトン性極性溶媒中に溶かし、得られたその溶液を薄層となるように水平支持体上に注ぎ、この薄層を乾燥させて薄膜を得る。別法にしたがって、スルホン酸基を含むカチオン交換材料の膜を流延するときには、適当な塩、例えば酢酸アンモニウムを、流延コンパウンドに対して予め加える。

最後に、スルホン酸基を含むカチオン交換ポリマーの膜を、溶媒で部分的に溶かし、次にその薄膜をその溶媒と混和性であるが、膜材料のための溶媒ではない液体で処理して多孔質表面を得ることができ、それと同時に溶媒を除去する。次に得られた薄膜をカリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、又はアンモニウム塩の水溶液で処理する。しかしながら、簡便にするために、前記の塩は、カチオン交換ポリマー用であると本明細書で明記した溶媒又は非溶媒中に予め溶かすことができる。すなわち、カチオンを有する膜の添加は、多孔質表面をつくるのと同時に行うことができる。

実験では、カチオン交換ポリマー（「転相法」）の部分的溶解及び再沈殿によって、金属が被覆後に特に十分に付着する多孔質表面構造をつくり出すことが示された。

膜の多孔質表面を生成させる方法は、スルホン酸基を塩形態へと転化させるこ

とを意図していないときにも有用である。例えば、表面を部分的に溶解させ、次にそれら（例えば：水、エタノール、エチレングリコール）と混和性である膜材料のための非溶媒ですすぎ又はスプレーして、薄膜の割れ目のある多孔質表面が得られ、次に金属、特に白金を、上記の方法でこの表面上に付着させるように、非プロトン性極性溶媒を、所望ならば、（溶媒の作用を制限するための）少量の水との混合物にして、カルボン酸基、ホスホン酸基又はスルホン酸基を含む有機

カチオン交換材料の膜に作用させることもできる。膜は、金属化前に、例えば空气中で、又は極性を減少させる様々な溶媒中に段階的に浸漬することによって、極性非溶媒を置換することによって、乾燥させることができる。金属の付着は、固体支持体上で行う。金属の付着は、外部から接近できる場所においてのみ可能である。したがって、ポリマーによる金属原子の部分的又は完全な包み込みのいずれも起こらない。

金属化される膜は、均質的につくられる必要はない。例えば、第一スルホン化ポリマーと、式 $[Ar'X]$ 及び $[Ar'X']$ （式中、 Ar' 及び Ar' は同じか又は異なる、少なくともいくつかのスルホン酸基を含む二価アリーレン基であり、 X は酸素であり、 Y はカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基である）の単位を含む第二スルホン化ポリマーの溶液とを含む（金属化されていない）膜を被覆し、次に第二スルホン化ポリマーは不溶性であるが、このポリマーの溶媒と混和性である液体で薄膜表面を処理することができ、その結果として、その表面に割れ目がある第二スルホン化ポリマーの被覆によって隠蔽されている第一スルホン化ポリマーの膜が生じる。次にその薄膜を金属化する。

しかしながら、膜のカチオン交換材料（= 第一スルホン化ポリマー）と第二スルホン化ポリマーは同じものでも有り得る。溶媒中の第二スルホン化ポリマー溶液は、非スルホン化ポリマーを含むこともできる。このポリマーは、可溶性である必要はない。例えば、多孔質被覆層の疎水性は、PTEF 中に混合することによって、目標様式で増大させることができる。

薄膜材料のための溶媒は、好ましくは非プロトン性極性溶媒（例えばジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド又はN-メチルビ

ロリドン) である。非溶媒は、好ましくは水、所望ならば、非プロトン性極性溶媒との混合物状態の水、又はアルコールである。

薄膜のカチオン交換材料は、アニオン基を有していないポリマー、例えば芳香族ポリスルホン、ポリエーテルスルホン又はポリエーテルイミドとの混合物として存在することができる。

カチオン交換材料のスルホン酸基の部分は、誘導化された形態で、例えば塩化スルホン酸基及びスルホンアミド基の形態で存在することができる。

膜を形成しているポリマーは、高エネルギー放射線、又は適当な化学物質の作用によって架橋させることができる。

第二スルホン化ポリマー溶液を施用することによって膜を被覆する前に、膜をざらざらにして、付着性を向上させることができる。

本発明の更なる態様にしたがって、微細金属に加えて、微細な導電性炭素粒子、特に活性炭、カーボンブラック又はグラファイトを、薄膜の表面に対して施用する。これらの導電性炭素粒子も、上記説明の文脈において、触媒活性である金属と共に添加することができる。

対応するカチオン交換膜を製造するために、転相法を上記のようにして実行し、開放気孔表面を有するカチオン交換膜を製造する。転相法の間、非溶媒を作用させる直前に、微細導電性炭素を、膜の部分的に溶解させた表面に対して施用するか、又は前記炭素を非溶媒中に懸濁させる。これにより、炭素が組み込まれている開放気孔被覆層が生じる。最後に、触媒活性金属を、既に説明した方法の一つによって、前記の膜表面上に付着させる。

導電性炭素(カーボンブラック、活性炭)を用いる被覆によって、触媒の電気接触(electrical contact)が向上するので、燃料電池において使用可能となる。好ましくは、炭素の50重量%は16μm未満の粒径を有し、25重量%は8μm未満の粒径を有する。膜における炭素の占有量は、(片側当たり)10mg/cm² - 100mg/cm²が好ましい。

一つの態様では、導電性炭素は、活性炭を含み、白金で含浸されていて、特に白金は5 - 20重量%である。触媒活性金属、特に白金で含浸された導電性微

細炭素は市販されている。この炭素も、異なる黒鉛化度で、したがって異なる導電率を有するものを得ることができる。

本発明の金属化膜は、膜燃料電池の燃料ガス（例えばH₂及びO₂）を、膜の大きな比表面積と接触させる膜／電極複合材料を意味している。それによって、膜／電極複合材料の特に高い活性が得られる。なぜならば、膜表面は多孔質であり、触媒活性金属が、膜表面上に直接存在しているだけでなく、表面の気孔中にも存在しているからである。本発明の膜／電極複合材料は、燃料電池及び電解槽で用いるのに適している。

金属化は、更なる金属化によって、例えば電解経路又は還元経路によって強化することができる。

以下、実施例を掲げて、本発明を説明する。

実施例 1

欧州特許出願公開第0 574 791号で開示されているようにして調製したポリアリールエーテルケトンIIのスルホン化生成物20 g（イオン交換当量1.4ミリモルH⁺/g）と、酢酸アンモニウム2 gとを、N-メチルピロリドン（NMP）100 ml中に溶かす。その溶液を、ドクターブレードを用いてガラス板上に塗布して、均一な厚さを有する層をつくり、80℃の空気循環炉で乾燥させる。得られた薄膜は厚さ100 μmである。その膜を、20℃で30分間、NMP 60%と水40%との混合物中において膨潤させる。次にその膜を水中に浸漬し、そこで30分間放置する。これにより、アンモニウムイオンで添加されたカチオン交換膜が得られる。得られた膜は、走査型電子顕微鏡によると、多孔質被覆層を有している。

実施例 2

実施例1のスルホン化生成物20 gをNMP 100 ml中に溶かす。その溶液を、ドクターブレードを用いてガラス板上に塗布して、均一な厚さを有する層をつくり、80℃の空気循環炉で乾燥させる。得られた薄膜は厚さ100 μmである。その膜に対して、厚さ100 μmを有する被覆層が形成されるように、始めに説明したポリマーの20%濃度溶液をスプレーする。次に、その膜を、水70

% と N M P 3 0 % との混合物中に浸漬し、10 分間放置する。走査型電子顕微鏡によると、膜は、多孔質被覆層を有している。その膜を、水中蟻酸ナトリウム 10 % 濃度溶液中に 2 時間浸漬してから、すすぎ、80 ℃まで加熱してあるヘキサクロロ白金酸溶液の中に、更に 2 時間入れる。膜の色は、黒色へと変化する。すすいで乾燥させると、単位面積当たりの白金添加量は、40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。

実施例 3

実施例 1 のスルホン化生成物 20 g を N M P 1 0 0 m l 中に溶かす。その溶液を、ドクターブレードを用いてガラス板上に塗布して、均一な厚さを有する層をつくり、80 ℃の空気循環炉で乾燥させ、次に洗浄して再び乾燥させる。得られ

た薄膜は厚さ 100 μm である。前記薄膜を、1.7 % 濃度の酢酸アンモニウム N M P 中溶液中に 20 % 濃度で溶解される上記ポリマーを用いて再び被覆し、導電性活性炭を散布する。次に水中で 10 分間浸漬し、乾燥させる。それによって、アンモニウムイオンで添加されたカチオン交換膜が得られる。前記の膜は、走査型電子顕微鏡で観察すると、気孔が部分的に活性炭で満たされている被覆層を有している。その膜を、エタノール中 H_3PtCl_6 2 % 濃度溶液中で 1 分間浸漬してから、エタノールですすぐ、今、 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ で被覆されている膜を、メタノール中 10 % 濃度 NaBH_4 懸濁液中で 1 分間浸漬してから (35 ℃) 、水中ですすいでから乾燥させる。すすいで乾燥させた後の単位面積当たりの白金の添加量は 400 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。

実施例 4

欧洲特許出願公開第 0 575 801 号で開示されているように調製したポリマー 11 のスルホン化生成物 16 g (イオン交換当量 1.4 ミリモル H^+/g) と、ポリエーテルスルホン [BASF AG から市販されている Ultrason (登録商標) E 1000] とを、N M P 1 0 0 m l 中に溶かす。その溶液を、ドクターブレードを用いてガラス板上に塗布して、均一な厚さを有する層をつくり、80 ℃の空気循環炉で乾燥させる。得られた薄膜は厚さ 100 μm である。その膜に対して、厚さ 100 μm を有する被覆層が形成されるように、始めに説明したポリマーの 20 % 濃度溶液をスプレーする。次にその膜を、水 70 % と N M P 30 % と

の混合物中に浸漬し、10分間放置する。走査型電子顕微鏡によると、膜は多孔質被覆層を有している。その膜を、水中蟻酸ナトリウム10%濃度溶液中に2時間浸漬してから、すすぎ、80℃まで加熱してあるヘキサクロロ白金酸溶液の中に、更に2時間入れる。膜の色は、黒色へと変化する。すすいで乾燥させると、単位面積当たりの白金添加量は、 $40\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ である。

実施例 5

欧州特許出願公開第0 575 801号で開示されているようにして調製した実施例4のスルホン化生成物20g（イオン交換当量1.4ミリモルH⁺/g）を、NMP100ml中に溶かす。その溶液を、ドクターブレードを用いてガラス板上に塗布して、均一な厚さを有する層をつくり、80℃の空気循環炉で乾燥させ、

次に洗浄し、再度乾燥させる。得られた薄膜は厚さ100μmである。その膜を、NMP中酢酸アンモニウム1.7%濃度溶液中に、濃度20%に溶解される既に上で説明したポリマーを用いて再び被覆し、白金／炭素（Prototechから市販されている白金19.8重量%）を散布する。次に、水中に10分間浸漬し、乾燥させる。それによって、アンモニウムイオンで添加されたカチオン交換膜が得られる。前記の膜は、走査型電子顕微鏡で観察すると、気孔が部分的に活性炭で満たされている被覆層を有している。その膜を、エタノール中H₃PtCl₆0.2%濃度溶液中で1分間浸漬してから、エタノールですすぐ。（NH₄）₂[PtCl₆]で被覆した膜を、メタノール中10%濃度NaBH₄懸濁液中で1分間浸漬してから（35℃）、水中ですすぎ、乾燥させる。すすいで乾燥させた後の単位面積当たりの白金の添加量は $400\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ である。

実施例 6

欧州特許出願公開第0 575 801号で開示されているように調製した実施例4のスルホン化生成物15g（イオン交換当量1.4ミリモルH⁺/g）を、DMSO100ml中に溶かす。その溶液を、水中塩化カリウム半飽和溶液に対して加える。生成した沈殿を吸引して濾別し、乾燥させる。NMP中乾燥沈殿の20%濃度溶液を調製し、その溶液を、ドクターブレードを用いてガラス板上に

塗布して、均一な厚さを有する層をつくり、80℃の空気循環炉で乾燥させる。得られた薄膜は厚さ100μmである。その膜を、20℃で30分間、NMP40%と水60%との混合物中において膨潤させる。次にその膜を水中に浸漬し、そこで30分間放置する。これにより、カリウムイオンで添加されたカチオン交換膜が得られる。得られた膜は、走査型電子顕微鏡で観察すると、多孔質被覆層を有している。

実施例 7

欧州特許出願公開第0 575 801号で開示されているようにして調製した実施例4のスルホン化生成物20g（イオン交換当量1.4ミリモルH⁺/g）を、NMP100ml中に溶かす。その溶液を、ドクターブレードを用いてガラス板上に塗布して、均一な厚さを有する層をつくり、80℃の空気循環炉で乾燥させる。得られた薄膜は厚さ100μmである。その膜に対して、厚さ100μmを

有する被覆層が形成されるように、始めに説明したポリマー16g、ポリエーテルスルホン（Ultrason E 1 0 0 0）4g及びNMP 80gを含む溶液をスプレーする。次にその膜を、水70%とNMP30%との混合物中に浸漬し、そこで10分間放置する。走査型電子顕微鏡の検討によると、膜は多孔質被覆層を有している。更なる手順は、実施例2と同様である。

実施例 8

被覆された膜に活性炭を散布しないが、その代わりに、活性炭が懸濁されている水中に前記膜を直接浸漬する（実施例3と異なる）以外は、実施例3の手順を繰り返す。それにより、同様に、耐摩耗性炭素被覆が得られる。

実施例 9

活性炭の代わりに、白金／炭素（Heraeusから市販されている白金10重量%）を用いる以外は、実施例3の手順を繰り返す。それにより、その表面上に、触媒が、2種類の異なる形態学的な形態で存在している白金化膜が得られる。

実施例 10

欧州特許出願公開第0 575 801号で開示されているようにして調製した

実施例 4 のスルホン化生成物 20 g (イオン交換当量 1.4 ミリモル H⁺/g) を NMP 100 ml 中に溶かす。その溶液を、ドクターブレードを用いてガラス板上に塗布して、均一な厚さを有する層をつくり、80 ℃の空気循環炉で乾燥させる。得られた薄膜は厚さ 100 μm である。その膜に対して、厚さ 100 μm を有する被覆層が形成されるように、始めに説明したポリマーの 20 % 濃度溶液をスプレーする。次にその膜を、イソブロバノール中に浸漬し、10 分間放置する。それにより、その形態が当業者によって「微孔質」と呼ばれている開放気孔被覆層が得られる。気孔は、主として、直径 0.1 μm - 1.0 μm を有する。気孔の周囲の材料は、直径が主として 0.1 μm - 0.5 μm の付着した球状凝集体を含む。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1996年10月29日

【補正内容】

請求の範囲

- カルボン酸基、ホスホン酸基又はスルホン酸基を含むポリマー・カチオン交換体を含む膜を含む膜／電極複合材料であって、該カチオン交換体は溶媒に可溶性であり、該膜の少なくとも片側上には、H₃O⁺からの水の形成を触媒する微細金属が施用されていて、且つ該膜は、転相法によって多孔質表面が提供されていて、該カチオン交換材料のポリマーが、非プロトン性極性溶媒に可溶性であり、且つスルホン酸基によって少なくとも部分的に置換されている式 [Ar¹X] 及び [Ar²Y] (式中、Ar¹及びAr²は同じか又は異なる二価アリーレン基であり、Xは酸素又は硫黄であり、そしてYはカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基である) の単位を含み、そして金属で被覆された膜の部分が、多孔質であるが密閉気孔を含んでおらず、該金属が細孔中に存在することもできる、前記膜／電極複合材料。
- 前記膜の少なくとも片側における前記微細金属が、白金族の金属から成る請求項1記載の膜／電極複合材料。
- 前記微細金属が、白金である請求項2記載の膜／電極複合材料。
- 前記ポリマーが、式Ar¹-C(CH₃)₂-、Ar³-C(CF₃)₂-、Ar³-C- (フェニル) ₂-で表される二価の基か又はAr³-シクロヘキシレン基又はAr³-フルオレン基 (式中、Ar³は芳香族単位である) も含む請求項1記載の膜／電極複合材料。
- カチオン交換材料のポリマーが、二価のN、N'-ビロメリット酸ジイミド基、フタルイミド基及び/又はベンズイミダゾール基を含む請求項1記載の膜／電極複合材料。
- ポリマーの構成中のAr¹基及びAr³基が、フェニレン基であり、特に1,4-フェニレン基である請求項1記載の膜／電極複合材料。
- 前記膜のイオン交換容量が、0.2-3ミリモルH⁺/gである請求項1-6のいずれか一つに記載の膜／電極複合材料。

8. カチオン交換材料のスルホン酸基が、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩又はアンモニウム塩として、少なくとも部分的に存在している請求項1-7のいずれか一つに記載の膜／電極複合材料。

9. 前記ポリマーが、スルホン化芳香族ポリエーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリーレンスルフィド又はポリベンズイミダゾールである請求項1-8のいずれか一つに記載の膜／電極複合材料。

10. 微細導電性炭素粒子を、微細金属に加えて、前記膜の表面に対して施用する請求項1記載の膜／電極複合材料。

11. 前記微細導電性炭素粒子も、燃料電池及び電解槽において進行する電気化学反応を触媒する触媒活性金属と共に添加する請求項10記載の膜／電極複合材料。

12. 前記膜材料が、アニオン基を有していないポリマーとの混合物中に少なくとも部分的に存在する請求項1記載の膜／電極複合材料。

13. アニオン基を有していない前記ポリマーが、非プロトン性極性溶媒に同様に可溶性である請求項12記載の膜／電極複合材料。

14. 表面に施用した白金金属の量が、該薄膜1cm²当たり0.001-2mgである請求項2記載の膜／電極複合材料。

15. カルボン酸基、ホスホン酸基又はスルホン酸基を含む有機ポリマー-カチオン交換材料を含む膜のその少なくとも片側が白金で被覆されている請求項1記載の膜／電極複合材料を製造する方法であって、

転相法によって多孔質表面を該膜に提供する工程、その場合、該カチオン交換材料の該ポリマーが非プロトン性極性溶媒中において可溶性であり、かつ式[A^{r'}X]及び[A^{r'}Y]（式中、A^{r'}及びA^{r'}は、スルホン酸基によって少なくとも部分的に置換されている同じか又は異なる二価のアリーレン基であり、Xは酸素又は硫黄であり、そしてYはカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基である）の単位を含む、

H₂PtCl₆のための還元剤溶液で薄膜を処理する工程、

すすぐことによって還元剤を付着させている表面を洗浄する工程、及び

その表面上に白金が付着するように、 H_2PtCl_6 溶液中に該薄膜を入れる工程を含む前記膜／電極複合材料を製造する方法。

16. 非プロトン性極性溶媒に可溶性であり、且つ式 $[Ar^1X]$ 及び $[Ar^2Y]$

（式中、Xは酸素又は硫黄であり、そしてYはカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基であり、 Ar^1 及び Ar^2 は、スルホン酸基によって少なくとも部分的に置換されている同じか又は異なる二価のアリーレン基である）の単位を含む有機ポリマーイオン交換材料から膜を製造する工程、

転相法によって多孔質表面を有する該膜を提供する工程、

得られた多孔質表面を有する該膜を、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、又はアンモニウム塩の水溶液で処理し、膜材料を少なくとも部分的にカリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、又はアンモニウム塩へと転化させる工程、

該膜の少なくとも片側上を、 H_2PtCl_6 溶液で処理して、その表面上に、やや可溶性のヘキサクロロプラチネートを付着させる工程、

該膜を洗浄し、該膜の表面上に、しっかりと付着する白金の凝集体が形成されるように、クロロプラチネートイオンのための還元剤を該膜に作用させる工程を含む請求項8記載の膜／電極複合材料を製造する方法。

17. 非プロトン性極性溶媒に可溶性であり、且つ式 $[Ar^1X]$ 及び $[Ar^2Y]$ （式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、スルホン酸基によって少なくとも部分的に置換されている同じか又は異なる二価のアリーレン基であり、Xは酸素又は硫黄であり、そしてYはカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基である）の単位を含む有機ポリマーの膜に対して、転相法によって多孔質表面を有機ポリマーの膜にに対して提供する工程、

H_2PtCl_6 溶液で少なくとも片側上の膜を処理する工程、

すすぐことによって該表面に付着している H_2PtCl_6 の膜表面を洗浄する工程、及び

金属白金が該膜の少なくとも片側上に付着するように、クロロプラチネートイオンのための還元剤を該膜上に作用させる工程

を含む請求項3記載の膜／電極複合材料を製造する方法。

18. 非プロトン性極性溶媒に可溶性であり、且つ式 $[Ar'X]$ 及び $[Ar'Y]$ (式中、 Ar' 及び Ar' は、カルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基又はスルホネート基によって少なくとも部分的に置換されている同じか又は異なる二価のアリーレン基であり、Xは酸素又は硫黄であり、そしてYはカルボニル基、スル

ホキシド基又はスルホニル基である)の単位を含む有機ポリマーの膜上に溶媒を作用させ、その結果、膜の表面が部分的に溶解される工程、

次に該膜を、該溶媒と混和性であるが、膜材料のための溶媒ではない液体で処理して、多孔質表面を製造する工程、

ついで金属、特に白金を該膜の表面上に付着させる工程
を含む請求項1記載の膜／電極複合材料を製造する方法。

19. 用いられる膜材料が、スルホン化ポリマーと、アニオン基を有していないポリマーとの混合物である請求項15-18のいずれか一つに記載の方法。

20. 式 $[Ar'X]$ 及び $[Ar'Y]$ (式中、 Ar' 及び Ar' は、少なくともいくつかのスルホン酸基を有する同じか又は異なる二価のアリーレン基であり、Xは酸素又は硫黄であり、そしてYはカルボニル基、スルホキシド基又はスルホニル基である)の単位を含む第二スルホン化ポリマーの溶媒中溶液を、非金属化膜上に作用させ、次に該膜表面を、ポリマーのための溶媒と混和性であり且つ該第二スルホン化ポリマーが不溶性である液体で処理し、その結果、多孔質表面が形成され、更に次に該膜が金属化される請求項15, 17又は18のいずれか一つに記載の方法。

21. 前記膜の該カチオン交換材料と前記第二スルホン化ポリマーが、同じである請求項20記載の方法。

22. 前記溶媒中の第二スルホン化ポリマー溶液も、非スルホン化ポリマーを含む請求項20記載の方法。

23. 用いられる前記第二スルホン化ポリマーのための非溶媒が水であり、所望ならば、極性非プロトン性溶媒との混合物であるか、又は脂肪族アルコールで

ある請求項 15, 16, 18 又は 20 のいずれか一に記載の方法。

24. 溶媒によって薄膜の表面を部分的に溶解させた後、微細導電性炭素を膜に対して施用し、次に該膜を、該膜のための溶媒と混和性であるが、該膜の材料のための溶媒ではない第二溶媒ですぐか又はスプレーして、炭素が組み込まれている多孔質表面を製造する請求項 15, 16, 18 又は 20 記載の方法。

25. 前記膜を部分的に溶解させる溶媒が、懸濁形態で微細な導電性炭素を含む請求項 15, 16, 18 又は 20 記載の方法。

26. 該導電性炭素を、燃料電池及び電解槽において進行する電気化学反応を触媒する金属と共に添加する請求項 24 又は 25 記載の方法。

27. 電気化学電池における、特に、燃料電池及び電解槽における、膜／電極単位としての請求項 1 記載の膜／電極複合材料の使用。

[国際調査報告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 95/03907
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M8/10 C25B9/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 328 086 (TAKENAKA HIROYASU ET AL) 4 May 1982 see claim 1; examples 1,6 ---	1
A	EP,A,0 050 373 (ORONZIO DE NORA IMPIANTI) 28 April 1982 see page 9, line 1 - page 11, line 3 see page 15, line 1 - line 3 see example 1 ---	1,18
A	GB,A,2 071 152 (ORONZIO DE NORA IMPIANTI) 16 September 1981 see page 3, line 67 - line 73; claims 1,4,7; example 1 ---	1
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 2 February 1996		Date of mailing of the international search report 21.02.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5118 Patentdienst 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 51 631 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Entered Application No. PCT/EP 95/03907
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 309 337 (ATOCHEM ELF SA) 29 March 1989 see page 3, line 24 - line 43; examples 1,3 ---	1
A	GB,A,1 013 703 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) 22 December 1965 see examples I,III ---	
A	JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, vol. 73 , no. 1, 2 October 1992 AMSTERDAM NL, pages 87-97, RUDOLF HOLZE ET AL 'Advances in the use of perfluorinated cation exchange membranes in integrated water electrolysis and hydrogen/oxygen fuel cell systems' see page 89, left column, paragraph 3 - right column, line 2 see page 89, right column, paragraph 4 - page 90, left column, paragraph 1 ---	1
A	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 136, no. 3, March 1989 MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US, pages 899-900, PETER S FEDKIW ET AL 'An Impregnation-Reduction Method to Prepare Electrodes on Nafion SPE' see page 899, left column, last paragraph - right column, paragraph 1 ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006 no. 127 (C-113) ,13 July 1982 & JP,A,57 054288 (TOKUYAMA SODA CO LTD) 31 March 1982, see abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Entered Application No
PCT/EP 95/03907

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4328086	04-05-82	JP-C-	1278367	29-08-85
		JP-A-	56062545	28-05-81
		JP-B-	60002394	21-01-85
EP-A-0050373	28-04-82	DE-A-	3176766	07-07-88
		JP-B-	1025836	19-05-89
		JP-C-	1589890	30-11-90
		JP-A-	57098682	18-06-82
		US-A-	4381979	03-05-83
		US-A-	4615775	07-10-86
GB-A-2071152	16-09-81	DE-A-	3108992	18-02-82
		FR-A, B	2478130	18-09-81
		JP-C-	1512049	09-08-89
		JP-A-	56136985	26-10-81
		JP-B-	63056316	08-11-88
		US-A-	4778578	18-10-88
		US-A-	4364803	21-12-82
EP-A-0309337	29-03-89	FR-A-	2621043	31-03-89
		JP-A-	1115936	09-05-89
GB-A-1013703		NONE		

フロントページの続き

(81)指定国 E P (A T, B E, C H, D E,
D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M
C, N L, P T, S E), C A, J P, K R, U S

(72)発明者 ヴィッテラー, ヘルムート
ドイツ連邦共和国デー-65929 フランク
フルト, ヨハネスアレー 12